

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <p style="text-align: center; margin-top: 10px;"><b>C08L 23/16, 91/00, 21/00</b></p>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/49086</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 2000 (24.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00329 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)  (30) Prioritätsdaten: 199 06 002.9        15. Februar 1999 (15.02.99)        DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PHOENIX AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];    Hannoversche Strasse 88, D-21079 Hamburg (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VORTKORT, Jörg [DE/DE]; Wulfsener Strasse 17, D-21442 Toppenstedt (DE). GRÄBNER, Friedrich, Wilhelm [DE/DE]; Jahn- strasse 8, D-21435 Stelle (DE). BONTEMPS, Andre [DE/DE]; Tilemannhöhe 14a, D-21079 Hamburg (DE). VOLKMANN, Stefan [DE/DE]; Südstrasse 7, D-29348 Eschede (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: HU, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen          Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen          eintreffen.</i>
(54) Title: THERMOPLASTIC VULCANIZATE AND ITS METHOD OF PRODUCTION  (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHES VULKANISAT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG  (57) Abstract  <p>The invention relates to a thermoplastic vulcanizate comprising four components (A, B, C, D), notably: a thermoplastic (A); a substantially non-cross-linked polyethylene (B); an at least partially vulcanized rubber (C); a softener (D); as well as standard blend ingredients (E). The above mixture contains between 5 and 20 % by weight thermoplastic (A), in relation to the sum of the four components (A, B, C, D). The invention also relates to advantageous material parameters and process steps.</p> (57) Zusammenfassung  <p>Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich: einem thermoplastischen Kunststoff (A), einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B), einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und einem Weichmacher (D); sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei die Mischung 5 bis 20 Gew.-% thermoplastischen Kunststoff (A) enthält, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D). Vorteilhafte Werkstoffparameter wie auch Verfahrensschritte werden vorgestellt.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Thermoplastisches Vulkanisat und Verfahren zur Herstellung

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Vulkanisat.

Thermoplastische Vulkanisate sind ein Blend, bestehend aus einem thermoplastischen Kunststoff und einem vernetzten Elastomeren. Die Vernetzung des Elastomeren geschieht durch dynamische Vulkanisation. Unter dem Begriff dynamische Vulkanisation versteht man ein Verfahren, bei dem der thermoplastische Kunststoff, der Kautschuk und das Vernetzungssystem mastifiziert werden, während der Kautschuk vernetzt. Beispiele für dynamisch vernetzte thermoplastische Elastomere und das Verfahren der dynamischen Vulkanisation sind in den Patenten US-A-4 130 535 und US-A-4 311 628 beschrieben. In der Offenlegungsschrift DE-A-26 32 654 ist ein Blend aus einem thermoplastischen Polyolefin, einem EPDM-Kautschuk und einem beliebigen aus US-A-3 806 558 bekannten Vernetzungssystem beschrieben. Der Kautschuk ist bis zu einem solchen Ausmaß vulkanisiert, daß er nicht mehr als etwa drei Prozent in Cyclohexan bei 23°C extrahierbaren Kautschuk enthält. Die GB-A-2 007 683 beschreibt ein thermoplastisches Elastomer, beinhaltend ein thermoplastisches kristallines Polyolefinharz und vulkanisiertes EPDM. Die Vernetzung des Kautschuks erfolgt mit einem Phenolharz. Der erzielte Vernetzungsgrad ist größer als 97 %. In WO-A-98/58020 wird ferner ein TPE-Blend auf Basis eines thermoplastischen Olefins, eines EPDM-Kautschuks und eines Ethylen-Octen Copolymeren (EOC) beschrieben. Die in dieser Druckschrift vorgestellten thermoplastischen Vulkanisate werden ohne weichmachende Öle hergestellt. Desweiteren wird ein neuartiges Vernetzungssystem eingesetzt. Das Vernetzungssystem besteht aus einem Phenolharz und einem Oxid auf Basis Mg, Pb oder Zn. Dieses System führt dabei zu einem teilweisen Vernetzen des EOC. Nachteilig an dem beschriebenen TPE ist die rezepturbedingte hohe Ölquellung. Desweiteren wird durch ein teilweises Vernetzen des EOC die Fließfähigkeit verschlechtert. Aufgrund des hohen Polymergehaltes ist zudem mit erhöhten Rohstoffkosten zu rechnen.

In der EP-B-0 107 635 wird darauf verwiesen, daß die bis dahin üblichen Mischverfahren zur Herstellung der dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Elastomere nicht dazu geeignet sind, weiche Mischungen mit guter Extrudierbarkeit herzustellen. Es wird ein Einstufenverfahren im gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder beschrieben, welches bei hohen Schergeschwindigkeiten  $> 2000\text{s}^{-1}$  und einer Verweilzeit  $< 2$  min die Fertigung gut extrudierbarer weicher thermoplastischer Elastomere ermöglicht.

Die Entwicklung und Produktion von kostengünstigen weichen thermoplastischen Vulkanisaten ist für das weitere Vordringen der TPE in Anwendungsgebiet der klassischen Elastomere besonders wichtig. Unter weichen thermoplastischen Vulkanisaten sollen im folgenden Materialien mit einer Härte kleiner 70 Shore A (dieser Wert bezieht sich auf Messungen an extrudierten Flachprofilen) verstanden werden. Da die Ölaufnahme der Kautschukphase begrenzt ist, lassen sich durch die Zugabe von Weichmacherölen minimal Härten von ca. 50 Shore A bei thermoplastischen Vulkanisaten auf Basis EPDM/PP erreichen (EP-A-0 757 077). Bereits in diesem Härtebereich führt der zunehmende Ölanteil zu einem Abfall der mechanischen Eigenschaften und zu erhöhten Fogging-Werten. Auch ein Ausschwitzen des Öles an die Formteiloberfläche ist möglich. Folgende Daten sollen hier beispielhaft erwähnt werden. Bezogen auf 100 Teile Kautschuk enthält ein thermoplastisches Vulkanisat mit einer Härte von 50 Shore A ca. 150 bis 200 Teile Öl. Um den verfahrenstechnischen Aufwand beim Einmischen des Weichmacheröles in einem wirtschaftlich vertretbaren Rahmen zu halten, werden bevorzugt öloverstreckte EPDM-Kautschuke eingesetzt. Ein Nachteil ist aber auch hierbei, daß die öloverstreckten EPDM-Typen im Verhältnis zu den unverstreckten EPDM-Typen teurer sind. Die am Markt erhältlichen mit 75 bzw. 100 Teilen öloverstreckten EPDM-Typen enthalten zudem aromatenhaltige Weichmacheröle, so daß bei Bewitterung eine Verfärbung eintritt. Besonders problematisch ist daher die Herstellung von hellen, weichen thermoplastischen Vulkanisaten. Bei den am Markt vorhandenen dynamischen Vulkanisaten auf Basis EPDM/PP kann die Verfärbung nur durch einen entsprechend großen rohstoffseitigen Aufwand begrenzt, aber nicht komplett unterbunden werden.

Die Zugabe von Styrolblockcopolymeren, die ebenfalls zu einer Reduzierung der Härte führt, ist teuer und reduziert zudem die Bewitterungsstabilität.

In der nachfolgend aufgeführten Patentliteratur werden Rezepturen und Verfahrensvarianten vorgestellt, die die Fertigung von thermoplastischen Vulkanisaten erlauben. In der EP-A-0 757 077 ist ein sehr weiches thermoplastisches Vulkanisat (< 60 Shore A, bevorzugt < 45 Shore A) beschrieben. Dieses Vulkanisat besteht aus zwei vulkanisierten Kautschuken EPDM und BR bzw. SBR bzw. CR und einer größeren Menge Prozeßöl. Die vulkanisierten Kautschuke liegen als fein verteilte disperse Phase in der Thermoplastmatrix vor. In WO-A-97/39059 wird ein weiches thermoplastisches Vulkanisat mit teilvernetzter Kautschukphase vorgestellt, welches bevorzugt aus einem thermoplastischen Polyethylen oder Polypropylen (Homo- bzw. Copolymer), einem amorphen Polypropylen und einem EPDM bzw. BR-Kautschuk besteht. Die Zugabe des amorphen Polypropylen findet bevorzugt erst nach der dynamischen Vulkanisation des Kautschuks statt.

Da die bisher bekannten thermoplastischen Vulkanisate mit den Nachteilen eines höheren verfahrenstechnischen Aufwandes und/oder hohen Kosten verbunden sind, liegt nun der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstigeres, weiches thermoplastisches Vulkanisat zu entwickeln, welches eine geringere Verfärbungsneigung bei Bewitterung aufweist.

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß Patentanspruch 1 durch ein thermoplastisches Vulkanisat mit einer Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1, wobei in den Patentansprüchen 2 bis 9 zweckmäßige Werkstoffparameter genannt sind.

Darüber hinaus besteht die Aufgabe der Erfindung darin, das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat ohne erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand herzustellen.

In diesem Zusammenhang beinhalten die Patentansprüche 10 bis 20 zweckmäßige Verfahrensschritte.

Das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat und das Verfahren zu seiner Herstellung wird nun im folgenden näher beschrieben.

Gemäß Patentanspruch 1 besteht das thermoplastische Vulkanisat aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:

- einem thermoplastischen Kunststoff (A);
- einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B);
- einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
- einem Weichmacher (D);

sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei nun die einzelnen Werkstoffgruppen detaillierter vorgestellt werden.

#### Thermoplastischer Kunststoff (A)

Verwendet werden können hier beliebige thermoplastische Kunststoffe, beispielsweise Polystyrol, Polyamid, Polyester oder Polypropylen, u.a. in Form von Kunststoffgemischen. Der bevorzugt eingesetzte Kunststoff ist ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren, vorzugsweise wiederum in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.

Der Anteil des thermoplastischen Kunststoffes beträgt 5 bis 20 Gew.-%, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

#### Unvernetztes Polyethylen (B)

Das im wesentlichen unvernetzte Polyethylen ist vorzugsweise ein VLDPE (Very Low Density Polyethylen) mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C und/oder ein ULDPE (Ultra Low Density Polyethylen) mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C.

Der Anteil des unvernetzten Polyethylens beträgt zweckmäßigerweise 5 bis 25 Gew.-% bzw. 5 bis 15 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

### Vulkanisierter Kautschuk (C)

Eingesetzt werden können verschiedene Kautschuktypen, beispielsweise auf Basis Naturkautschuk (NR), Butylkautschuk (BR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Nitrilkautschuk (NBR) oder eines Etyhlen-Propoylen-Dien-Mischpolymerisates (EPDM), wobei auf die Verträglichkeit mit dem thermoplastischen Kunststoff (A) zu achten ist, insbesondere in bezug auf die Phaseninversion.

Der eingesetzte Kautschuk ist bevorzugt ein EPDM-Kautschuk. Der dritte Monomer kann Hexadien-1,4, Dicylopentadien oder insbesondere Ethyliden-Norbonen sein.

Der mindestens teilvulkanisierte Kautschuk (C) weist zweckmäßigerweise einen Vernetzungsgrad  $> 90 \%$ , insbesondere  $> 95 \%$ , auf. Eine Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades wird in dem Patent US-A-4 311 628 beschrieben.

Der bevorzugte Mengenanteil des Kautschuks beträgt 30 bis 50 Gew.-%, und zwar ebenfalls bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

### Weichmacher (D)

Zum Verstrecken des Kautschuks kann jeder geeignete Weichmacher eingesetzt werden. Zum Verstrecken des EPDM-Kautschuks werden insbesondere paraffinische oder naphthalische Öle verwendet. In diesem Zusammenhang ist das Weichmacheröl zweckmäßigerweise ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil  $< 4 \text{ Gew.-%}$ , und zwar bezogen auf die Gesamtmasse des Weichmachers. Insbesondere wird jedoch ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl verwendet.

Der Mengenanteil an Weichmacher beträgt bevorzugt 25 bis 40 Gew.-% bzw. 25 bis 50 Gew.-%, und zwar wiederum bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

### Mischungsingredienzien (E)

Ein wesentlicher Bestandteil ist der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem, das zusätzlich Vernetzungshilfsmittel (z.B. Beschleuniger) beinhaltet. Vorzugsweise wird ein Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem auf Basis eines Phenolharzes verwendet, insbesondere in Verbindung mit einem Beschleuniger aus Zinndichlorid. Damit wird einerseits ein hoher Vernetzungsgrad des Kautschuks (C) erreicht und andererseits eine Vernetzung des Polyethylens (B) verhindert.

Zumeist enthalten die Mischungsingredienzien ferner einen Füllstoff sowie Additive, wobei bezüglich der Additive beispielsweise Alterungsschutzmittel, UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Farbpigmente, Flammenschutzmittel, Fließmittel und/oder Prozeßhilfsmittel zu nennen sind.

Die Mischungsingredienzien sind zweckmäßigerweise in der 0,02 bis 0,5-fachen Gewichtsmenge beigelegt, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

Im folgenden werden nun die bevorzugten Verfahrensschritte zur Herstellung des erfindungsgemäßen thermoplastischen Vulkanisates beschrieben, und zwar in Form der beiden Varianten (u, v).

### Variante (u)

- Zunächst werden der noch unvulkanisierte Kautschuk (C) und die Mischungsingredienzien (E) ohne Vernetzer bzw. Vernetzungssystem in einen kontinuierlich arbeitenden Walzen- oder Schneckenextruder eingegeben. Der unvernetzte Kautschuk liegt dabei in einem rieselfähigen Zustand vor, vorzugsweise in Form eines rieselfähigen Pellets oder Granulates.
- Nun werden der unvulkanisierte Kautschuk (C) sowie die Mischungsingredienzien (E) aufgeschmolzen und dispergiert.



- 7 -

- Anschließend erfolgt die Zugabe des Weichmachers (D) unter Einmischung in die beiden vorgegebenen Bestandteile (C, E).
- Der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) werden dabei bevorzugt im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt.
- Nun erfolgt die Zugabe des Gemisches aus dem thermoplastischen Kunststoff (A) und dem unvernetzten Polyethylen (B), wobei die Zugabe dieses Gemisches insbesondere nach dem ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders erfolgt. Dabei tritt ein Aufschmelzen und Dispergieren der Komponenten (A, B) unter Homogenisierung der Schmelze ein.
- Anschließend wird der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem zugegeben, wobei die dynamische Vulkanisation des Kautschuks (C) unter hohen Scher- und Dehngeschwindigkeiten, die mindestens  $100 \text{ s}^{-1}$ , insbesondere 500 bis  $1500 \text{ s}^{-1}$ , betragen, erfolgt. Ferner ist mit diesem Verfahrensschritt ein Entgasen der dynamisch vulkanisierten Kunststoffschmelze, insbesondere unter Vakuum, und der anschließende Druckaufbau zum Ausformen des thermoplastischen Vulkanisates verbunden. Der gesamte hier geschilderte Verfahrensschritt erfolgt bevorzugt in der zweiten Hälfte des Walzen- oder Schneckenextruders.
- Abschließend wird üblicherweise das ausgeformte thermoplastische Vulkanisat nach dem Abkühlen granuliert.

#### Variante (v)

Nach einer weiteren Variante wird in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand im wesentlichen gleichzeitig mit dem thermoplastischen Kunststoff (A), dem unvernetzten Polyethylen (B), dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt, jedoch ohne den Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem. Die Einmischung erfolgt auch hier bevorzugt im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders.

Hinsichtlich der Zugabe des Vernetzers bzw. des Vernetzungssystems und der dynamischen Vulkanisation und der Folgeschritte wird auf die Beschreibung der Variante (u) verwiesen.

Unabhängig von den beiden Varianten (u, v) erfolgt die Mischungserstellung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der gesamten Mischungsingredienzien (E) im Einstufenprozeß.

Anhand von experimentellen Daten wird nachfolgend das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat und das Verfahren beispielsweise beschrieben.

Als Versuchslinie wurde ein Berstorff Doppelschneckenextruder ZE 25 mit einer Länge von 54 D und gleichsinnig drehenden Schnecken eingesetzt. Die maximal mögliche Schneckendrehzahl beträgt  $500 \text{ min}^{-1}$ . Die EPDM-Pellets (A) und die übrigen Mischungsingredienzien (E) einschließlich Zinndichlorid als Beschleuniger, jedoch ohne Vernetzer, werden in die Einzugsöffnung des Extruders dosiert. Nach dem Aufschmelzen der Kautschukphase wird der Weichmacher (D) eingespritzt und im ersten Drittel des Extruders eingemischt. Weiter stromabwärts wird das Gemisch aus Polypropylen (A) und Polyethylen (B) zugeführt. Nach dem Aufschmelzen und Homogenisieren der Kunststoffschmelze wird das Phenolharz zugegeben. Im Rahmen einer verfahrenstechnischen Alternative kann an dieser Stelle auch ein Vernetzungssystem, hier umfassend das Phenolharz und das Zinndichlorid, zudosiert werden. In der zweiten Hälfte des Extruders erfolgt die dynamische Vulkanisation der Kautschukphase, das Entgasen der Schmelze und der Druckaufbau zum Ausformen. Der Massestrang wird in einem Wasserbecken abgekühlt und anschließend granuliert.

Das Granulat wurde 3 h bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet und anschließend auf einer Spritzgießmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet.

In der Tabelle 1 sind beispielhaft einige Mischungsrezepturen zusammengestellt. In der Tabelle 2 sind ferner einige Materialdaten der Referenzmischungen und der erfindungsgemäßen Mischungen dargestellt. Für die gemessenen Shore Härten ist zu beachten, daß die an einem spritzgegossenen Prüfkörper ermittelten Härten

erfahrungsgemäß 3 bis 5 Punkte über den an extrudierten Flachprofilen gemessenen Werten liegen. Die Mischung I stellt die Ausgangsbasis der Untersuchungen dar. Die mit 100 Teilen paraffinischen Weichmacheröl verstreckte Mischung ohne VLDPE weist eine Härte von 70 Sh A auf. Die Referenzmischungen II und III wurden durch weitere Zugabe des paraffinischen Öles weicher eingestellt. Aufgrund des hohen Ölanteiles mußten diese Mischungen mit einem Zweistufenprozeß hergestellt werden. Die Härte der mit 125 Teilen Öl verstreckten Referenzmischung II beträgt 65 Sh A bzw. 62 Sh A bei der Referenzmischung III mit 150 Teilen Öl. Die erfindungsgemäßen Mischungen IV und V wurden mit 100 Teilen Öl verstreckt. Bei den erfindungsgemäßen Mischung IV und V wurde im Vergleich zu den Mischungen I bis III ein Teil des Polypropylens durch VLDPE ersetzt. Gegenüber Mischung I sind die Mischungen IV und V bei gleichem Ölanteil 10 bzw. 13 Sh A weicher. Die Festigkeit der erfindungsgemäßen Mischung V ist mit dem Wert der härteren Mischung II vergleichbar. Bei Mischung IV wurde der Anteil der thermoplastischen Phase von 50 auf 60 Teile erhöht. Hierdurch konnte die Prozeßsicherheit bei der Herstellung des thermoplastischen Vulkanisates erhöht werden, ohne die Härte der Mischung wesentlich ansteigen zu lassen. Die Härte dieser erfindungsgemäßen Mischung IV liegt 10 Shore unter der Mischung I. Die Zug- und Druckverformungswerte der erfindungsgemäßen Mischungen IV und V sind vergleichbar oder besser als bei den Referenzmischungen I bis III.

Das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat weist eine angenehme gummiähnliche Haptik auf. Die Festigkeiten liegen über dem Niveau gleichharter ausschließlich mit Öl gestreckter thermoplastischer Vulkanisate. Durch die teilweise Substitution des Weichmachers (D) durch unvernetztes Polyethylen (B) bei gleichzeitiger Reduzierung des Polypropylensanteils (A) ist es möglich, auch weiche thermoplastische Vulkanisate kostengünstig im Einstufenprozeß auf einem Schnecken- oder Walzensystem herzustellen. Besonders durch den Einsatz eines unverstreckten rieselfähigen EPDM's, insbesondere wiederum in Verbindung mit einem aromatenfreien Weichmacheröl, lassen sich kostengünstige, weiche, helle, bewitterungsstabile thermoplastische Vulkanisate herstellen.

Die durchgeführten Untersuchungen haben zudem gezeigt, daß das neuartige thermoplastische Vulkanisat auch erhebliche Vorteile bei der Prozeßsicherheit im Compoundierverfahren bietet.

Die Morphologieumwandlung von der Phase-Phase-Morphologie (unvernetzter Kautschuk – thermoplastischer Kunststoff) in die Teilchen-Matrix-Morphologie (vulkanisierter Kautschuk – thermoplastischer Kunststoff) während der dynamischen Vulkanisation wird durch das Viskositätsverhältnis und das Massenverhältnis der Kautschukphase zur Thermoplastphase bestimmt. Besonders bei den weichen thermoplastischen Vulkanisaten wird die Morphologieumwandlung während der dynamischen Vulkanisation durch den geringen Thermoplastanteil zunehmend schwieriger. Durch die Zugabe von Polyethylen (B) bei gleichzeitiger Reduzierung des Polypropylen-Anteils (A) läßt sich ein weicheres thermoplastisches Vulkanisat bei gleichbleibend hoher Prozeßsicherheit herstellen. Da das Polyethylen (B) im wesentlichen unvernetzt vorliegt, weist das erfindungsgemäße thermoplastische Vulkanisat eine gute Fließfähigkeit auf.

Tabelle 1

	Rezeptur-Nr	I	II	III	IV	V	
		pbw	pbw	pbw	pbw	pbw	
A	Polypropylen	50	50	50	35	30	12
B	VLDPE	-	-	-	25	20	8
C	EPDM-Kautschuk	100	100	100	100	100	40
D	Weichmacher	100	125	150	100	100	40
E	Füllstoff u. Additive	36	36	36	36	36	
	Zinnchlorid	1	1	1	1	1	
	Phenolharz	6	6	6	6	6	
	Summe	293	318	343	303	293	

pbw = parts by weight

% = Gewichtsprozent

Eingesetzte Rohstoffe:

EPDM-Kautschuke: Royalene IM 7100 / Buna EPG 6470C

Polypropylen: Eltex P HF 100 / Moplen Q 30 P

VLDPE: Clearflex MQFO / Clearflex MPDO

Weichmacher: Tudalen 9246 / Enerpar M 1930

Füllstoff: Barytmehl N 903 / Polestar 200 R

Additive: Irganox 1010 / Irganox 1135 / Tinuvin 770 / Chemasorb 944

Phenolharz: SP 1045

Tabelle 2Kennwerte der Mischungen I - V

Rezeptur-Nr:		I	II	III	IV	V
Härte Shore A	[Skt]	70	65	62	60	57
Reißfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]	4,3	3,3	2,8	3,4	3,2
Reißdehnung	[%]	233	229	209	180	196
DVR (25%/22h/RT)	[%]	21	22	21	19	16
DVR (25%/22h/70°C)	[%]	33	34	35	37	31
DVR (25%/22h/100°C)	[%]	44	41	44	40	33
ZVR (25%/22h/RT)	[%]	-	23	22	22	18

### Patentansprüche

1. Thermoplastisches Vulkanisat, bestehend aus vier Komponenten (A, B, C, D), nämlich:

- einem thermoplastischen Kunststoff (A),
- einem im wesentlichen unvernetzten Polyethylen (B),
- einem mindestens teilvulkanisierten Kautschuk (C) und
- einem Weichmacher (D);

sowie ferner aus üblichen Mischungsingredienzien (E), wobei die Mischung 5 bis 20 Gew.-% thermoplastischen Kunststoff (A) enthält, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).

2. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A)	5	bis	20 Gew.-%
Polyethylen (B)	25	bis	5 Gew.-%
Kautschuk (C)	30	bis	50 Gew.-%
Weichmacher (D)	40	bis	25 Gew.-%

3. Thermoplastisches Vulkanisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung bezüglich der vier Komponenten (A, B, C, D) folgende Mengenanteile aufweist:

thermoplastischer Kunststoff (A)	5	bis	20 Gew.-%
Polyethylen (B)	15	bis	5 Gew.-%
Kautschuk (C)	30	bis	50 Gew.-%
Weichmacher (D)	50	bis	25 Gew.-%

4. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsingredienzien (E) in der 0,02 – 0,5-fachen Gewichtsmenge beigelegt sind, und zwar bezogen auf die Summe der vier Komponenten (A, B, C, D).
5. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A) ein Polypropylen auf der Basis eines Homopolymeren, Blockpolymeren oder Copolymeren ist, vorzugsweise in Verbindung mit einer hohen Kristallinität.
6. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethylen (B) ein VLDPE mit einer Dichte von 0,88 bis 0,91 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C und/oder ein ULDPE mit einer Dichte von 0,85 bis 0,88 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C ist.
7. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) ein EPDM-Kautschuk ist, wobei der dritte Monomer vorzugsweise ein Ethylen-Norbornen ist.
8. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kautschuk (C) einen Vernetzungsgrad > 90 %, vorzugsweise > 95 %, aufweist.
9. Thermoplastisches Vulkanisat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) ein Weichmacheröl, insbesondere ein paraffinisches Öl mit einem Aromatenanteil < 4 Gew.-%, vorzugsweise ein aromatenfreies paraffinisches Weichmacheröl, ist.



10. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand zunächst mit dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. kein Vernetzungssystem enthalten.
11. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
  - Einspeisen des unvulkanisierten Kautschuks (C) und der Mischungsingredienzien (E);
  - Aufschmelzen und Dispergieren des Kautschuks (C) sowie der Mischungsingredienzien (E);
  - Zugabe des Weichmachers (D) unter Einmischung in die beiden vorgegebenen Bestandteile (C, E).
12. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
13. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus dem thermoplastischen Kunststoff (A) und dem unvernetzten Polyethylen (B) nach dem ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders zugegeben wird.

14. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Walzen- oder Schneckenextruder der Kautschuk (C) im noch unvulkanisierten Zustand im wesentlichen gleichzeitig mit dem thermoplastischen Kunststoff (A), dem unvernetzten Polyethylen (B), dem Weichmacher (D) und den Mischungsingredienzien (E) vermischt wird, wobei die Mischungsingredienzien vorzugsweise noch keinen Vernetzer bzw. Vernetzungssystem enthalten.
15. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische Kunststoff (A), das unvernetzte Polyethylen (B), der Weichmacher (D) und die Mischungsingredienzien (E) im ersten Drittel des Walzen- oder Schneckenextruders in den unvulkanisierten Kautschuk (C) eingemischt werden.
16. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein unvernetzter Kautschuk (C) verwendet wird, der in einem rieselfähigen Zustand vorliegt, vorzugsweise in Form eines rieselfähigen Pellets oder Granulates.
17. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Vermischung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der Mischungsingredienzien (E) ohne Vernetzer bzw. Vernetzungssystem nun der Vernetzer bzw. das Vernetzungssystem zugegeben wird, verbunden mit folgenden Verfahrensschritten:
  - Dynamische Vulkanisation des Kautschuks (C) unter hohen Scher- und Dehngeschwindigkeiten;
  - Entgasen der dynamisch vulkanisierten Kunststoffschmelze, insbesondere unter Vakuum;
  - Druckaufbau zum Ausformen des thermoplastischen Vulkanisates.

18. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamten Verfahrensschritte in Verbindung mit der Zugabe des Vernetzeres bzw. des Vernetzungssystemes in der zweiten Hälfte des Walzen- oder Schneckenextruders erfolgt.
19. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 18, insbesondere in Verbindung mit den Ansprüchen 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Vernetzer bzw. ein Vernetzungssystem verwendet wird, das einerseits den Kautschuk (C) vernetzt, andererseits die Vernetzung des Poyethylens (B) verhindert, vorzugsweise auf Basis eines Phenolharzes, insbesondere wiederum in Verbindung mit einem Beschleuniger aus Zinndichlorid.
20. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Vulkanisates nach einem der Ansprüche 10 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungsherstellung der vier Komponenten (A, B, C, D) und der gesamten Mischungsingredienzien (E) im Einstufenprozeß erfolgt.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/16 C08L91/00 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 092 318 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 26 October 1983 (1983-10-26) abstract; claims 1-17 page 2, line 34,35 page 4, line 32-34 page 6, line 1,2,20 page 7, line 10 page 9, line 15,18-20 page 10, line 17-31	1-7,9
Y	EP 0 216 193 A (BAYER AG) 1 April 1987 (1987-04-01) abstract; claims 1-7 page 2, line 23,24,29 page 3, line 7,8 page 1, line 27,28 page 3, line 13-18	1-9
	--- -/-- ---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2000

Date of mailing of the international search report

06/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, K

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 735 091 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 2 October 1996 (1996-10-02) abstract; claims 1-28 page 5, line 45-59 page 8, line 50-60 ----	1-9
Y	EP 0 850 991 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 1 July 1998 (1998-07-01) page 5, line 49-54 abstract; claims 1-21 ----	10-20
Y	US 5 384 366 A (PAGANELLI GUIDO) 24 January 1995 (1995-01-24) abstract; claims 1-24 -----	10-20

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0092318 A	26-10-1983	US 4774277 A	27-09-1988
		CA 1193379 A	10-09-1985
		DE 3379333 D	13-04-1989
		ES 520996 D	01-05-1985
		ES 8504881 A	16-07-1985
		JP 7100748 B	01-11-1995
		JP 58176230 A	15-10-1983
EP 0216193 A	01-04-1987	DE 3532357 A	19-03-1987
		AT 44543 T	15-07-1989
		CA 1269780 A	29-05-1990
		DE 3664333 D	17-08-1989
		ES 2002313 A	01-08-1988
		JP 8032808 B	29-03-1996
		JP 62062847 A	19-03-1987
EP 0735091 A	02-10-1996	US 4745149 A	17-05-1988
		JP 8269259 A	15-10-1996
		DE 69605704 D	27-01-2000
EP 0850991 A	01-07-1993	DE 69605704 T	08-06-2000
		AU 717035 B	16-03-2000
		AU 4930297 A	02-07-1998
		BR 9706475 A	18-05-1999
		CA 2223190 A	30-06-1998
		JP 10195253 A	28-07-1998
US 5384366 A	24-01-1995	US 5952425 A	14-09-1999
		IT 1255235 B	20-10-1995

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C08L23/16 C08L91/00 C08L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 092 318 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 26. Oktober 1983 (1983-10-26) Zusammenfassung; Ansprüche 1-17 Seite 2, Zeile 34,35 Seite 4, Zeile 32-34 Seite 6, Zeile 1,2,20 Seite 7, Zeile 10 Seite 9, Zeile 15,18-20 Seite 10, Zeile 17-31 ---	1-7,9
Y	EP 0 216 193 A (BAYER AG) 1. April 1987 (1987-04-01) Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 Seite 2, Zeile 23,24,29 Seite 3, Zeile 7,8 Seite 1, Zeile 27,28 Seite 3, Zeile 13-18 ---	1-9
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bergmans, K

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 735 091 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) Zusammenfassung; Ansprüche 1-28 Seite 5, Zeile 45-59 Seite 8, Zeile 50-60 ----	1-9
Y	EP 0 850 991 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS) 1. Juli 1998 (1998-07-01) Seite 5, Zeile 49-54 Zusammenfassung; Ansprüche 1-21 ----	10-20
Y	US 5 384 366 A (PAGANELLI GUIDO) 24. Januar 1995 (1995-01-24) Zusammenfassung; Ansprüche 1-24 -----	10-20



Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0092318 A	26-10-1983	US 4774277 A	27-09-1988
		CA 1193379 A	10-09-1985
		DE 3379333 D	13-04-1989
		ES 520996 D	01-05-1985
		ES 8504881 A	16-07-1985
		JP 7100748 B	01-11-1995
		JP 58176230 A	15-10-1983
EP 0216193 A	01-04-1987	DE 3532357 A	19-03-1987
		AT 44543 T	15-07-1989
		CA 1269780 A	29-05-1990
		DE 3664333 D	17-08-1989
		ES 2002313 A	01-08-1988
		JP 8032808 B	29-03-1996
		JP 62062847 A	19-03-1987
EP 0735091 A	02-10-1996	US 4745149 A	17-05-1988
		JP 8269259 A	15-10-1996
		DE 69605704 D	27-01-2000
EP 0850991 A	01-07-1998	DE 69605704 T	08-06-2000
		AU 717035 B	16-03-2000
		AU 4930297 A	02-07-1998
		BR 9706475 A	18-05-1999
		CA 2223190 A	30-06-1998
		JP 10195253 A	28-07-1998
US 5384366 A	24-01-1995	US 5952425 A	14-09-1999
		IT 1255235 B	20-10-1995